

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開
⑯ 公開特許公報 (A) 昭55-71797

⑯ Int. Cl.³
C 11 C 3/10

識別記号
厅内整理番号
7009-4H

⑯ 公開 昭和55年(1980)5月30日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全12頁)

⑯ カカオバター代用脂の製造法
⑯ 特 願 昭53-144736
⑯ 出 願 昭53(1978)11月21日
⑯ 発明者 松尾高明
大阪府泉南郡熊取町久保976
⑯ 発明者 沢村紀夫
大阪府泉南郡熊取町五門28-10

⑯ 発明者 橋本征雄
岸和田市東ヶ丘805-399
⑯ 発明者 橋田度
大阪市旭区生江3丁目7-16
⑯ 出願人 不二製油株式会社
大阪市南区八幡町6番1
⑯ 代理人 弁理士 門脇清

明細書

1. 発明の名称

カカオバター代用脂の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 2位にオレイン酸を多く含有するトリグリセライド油脂と脂肪酸をトリグリセライドの1,3位に対して特異性を有するリバーゼ酵素を用いてエステル交換反応を行わせるに当り、脂肪酸としてステアリン酸及び/又はパルミチン酸の低級アルコールエステルを用い、更に反応系に存在する水分を0.1%重量%以下とすることを特徴とする高反応収率で、副生成物の少いカカオバター代用脂の製造法。

(2) 2位にオレイン酸を多く含有するトリグリセライド油脂が、バーム油、オリーブ油、シア脂、イリッペ脂、ボルネオタロー脂、サル脂、マラババ脂及び/又はこれらの分別脂である特許請求の範囲第(1)項記載の製造法。

(3) トリグリセライドの1,3位に対して特異性を有するリバーゼ酵素がリゾース系リバーゼ、

アスペルギルス系リバーゼ、ムコール系リバーゼ、パンクレアチックリバーゼ及び米ヌカリバーゼである特許請求の範囲第(1)項記載の製造法。

(4) トリグリセライドの1,3位に対して特異性を有するリバーゼ酵素がリゾース・ニベウスのリバーゼ、リゾース・ジャボニガのリバーゼ、ムコール・ジャボニガのリバーゼ、アスペルギルス・ニガードのリバーゼである特許請求の範囲第(1)項記載の製造法。

(5) リバーゼ酵素を反応系に対して、0.1~10重量%添加接触させる特許請求の範囲第(1)項記載の製造方法。

(6) ステアリン酸の低級アルコールエステルがステアリン酸メチル、ステアリン酸エチル、ステアリン酸プロピル及びステアリン酸ブチルである特許請求の範囲第(1)項記載の製造法。

(7) パルミチン酸の低級アルコールエステルがパルミチン酸メチル、パルミチン酸エチル、パルミチン酸プロピル及びパルミチン酸ブチルである特許請求の範囲第(1)項記載の製造法。

(8) ステアリン酸及び/又はバルミチン酸の低級アルコールエステルを $\xrightarrow{\text{リバーゼ酵素}}$ グリセライド油脂の重量に対して 0.2 ~ 5 倍量配合する特許請求の範囲第(1)項記載の製造法。

(9) 水分が 0.005 ~ 0.18 重量% である特許請求の範囲第(1)項記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はカカオバター代用脂の製造に関し、特に 2 位にオレイン酸を多く含有する $\xrightarrow{\text{リバーゼ酵素}}$ グリセライド油脂と脂肪酸をトリグリセライドの 1,3 位に対し特異性を有するリバーゼ酵素を用いてエステル交換反応を行わせるに当り、脂肪酸としてステアリン酸及び/又はバルミチン酸の低級アルコールエステルを用い、更に水分の存在を反応系に対して 0.18 重量% 以下とする、副生成物の少い、反応収率の優れるカカオバター代用脂の製造法に関する。

従来、油脂の特性を改良する方法の一つとして、アルカリ金属、アルカリ金属アルコキシラート及びアルカリ金属水酸化物等を触媒として

- 3 -

脂肪酸及びジグリセライド等の副生成物を多量に生成し、それに伴つて反応収率を低下させて好ましくなかつた。

一方、本発明の目的物であるカカオバター代用脂を製造する場合、製造される $\xrightarrow{\text{リバーゼ酵素}}$ グリセライド油脂が 1,3-ジステアロ-2-オレイン及び 1-バルミト-2-オレオ-3-ステアリンを主体（以下、単に 1,3-ジステアロ-2-オレイン等という）とする油脂を得ることが好ましく、該油脂を得るために、例えば、2 位にオレイン酸含有の高い油脂とステアリン酸との選択的エステル交換反応が行われていた。この反応に於いて、ステアリン酸は融点が約 70°C と高く、リバーゼ酵素が活性を保持する温度では通常、ステアリン酸は固体であり、リバーゼ酵素による油脂とステアリン酸とのエステル交換反応に於いては、用いられる油脂に溶解する少量のステアリン酸以外は直接反応に寄与しない。生成物にステアリン酸の導入量を多くする目的で多量のステアリン酸を反応系に添加したとこ

特開昭55-71797(2)

用いて、他の油脂或は脂肪酸とエステル交換する方法が行われている。又、アルカリ金属系の触媒に代えて、リバーゼ酵素を用いる方法も提案されている。リバーゼ酵素を触媒として用いる場合、 $\xrightarrow{\text{リバーゼ酵素}}$ グリセライド油脂に対する或る種のリバーゼ酵素の特異性を利用し、トリグリセライドの任意の位置に結合する脂肪酸残基を調節することが可能であり、即ち、選択的なエステル交換反応を行ひ得るため、望ましい形乃至は特性を有するトリグリセライド油脂をエステル交換により得ることができる利点がある。

ここで、これらのエステル交換反応はトリグリセライドをジグリセライド、モノグリセライド或はグリセリンと脂肪酸に加水分解する反応と該加水分解物等を再びトリグリセライド等に合成する合成反応との可逆反応であり、反応系中に水が存在すると反応系の平衡は加水分解を促進する方向に移動する。反応速度を上昇させるために反応系中に成る程度の水分が存在するのが良い。水分の存在は選択的

- 4 -

ろで、使用する油脂に溶解しない大部分のステアリン酸は固体状態にとどまり、それらのステアリン酸はあたかも、反応系から析出した形で安定な状態となつて系中にとどまり、反応には直接関与しない。ここでエステル交換に費されたステアリン酸に代り、固体のステアリン酸が反応系中に溶解してくるのであるが、この溶解量とて、ステアリン酸により置換された $\xrightarrow{\text{リバーゼ酵素}}$ グリセライド油脂中の他の脂肪酸残基の溶解で制限を受けて少く、更に溶解しているステアリン酸に対する他の脂肪酸の比率が徐々に大きくなつてくるため、合成反応に費される脂肪酸はステアリン酸だけでなく、置換された他の脂肪酸も合成に関与し、結局、エステル交換された油脂中のステアリン酸含量を大幅に上昇することは不可能となる。又、脂肪酸としてバルミチン酸又はバルミチン酸とステアリン酸の混合物を用いた場合でも、ほど同様な結果となる。

この様な場合、通常リバーゼ酵素に不活性な溶剤、例えばコーケキサン等を用いて使用する

- 5 -

油脂及び脂肪酸を溶解状態としてエステル交換反応を行わせている。しかし、溶剤を用いるエステル交換反応は主として揮発性の溶媒が使用されるため、その反応設備は密閉系となり、それによつて膨大な設備費を必要とすること及び溶剤は反応生成物から分離回収せねばならず、回収により製品のコストを上昇させていた。

本発明は、従来のリバーゼ酵素を用い油脂のエステル交換反応に於いて、特にカカオバター代用脂として優れる1,3-ジステアロ-2-オレイン等を主体とする油脂を得るエステル交換反応で、2位にオレイン酸を多く含有するグリセライド油脂とステアリン酸及びノ又はバルミチン酸のエステル交換反応における副生成物の生成を抑え、高収率で目的とする反応生成物を得る方法を提供するものである。

即ち、2位にオレイン酸を多く含有するグリセライド油脂とステアリン酸及びノ又はバルミチン酸をトリグリセライドの1,3位に対して特異性を有するリバーゼ酵素を用いてエステ

ル交換反応を行うに際し、脂肪酸としてステアリン酸及びノ又はバルミチン酸の低級アルコールエステルを用い、更に反応系中の水分の存在を0.18重量%以下とすることにより副生するジグリセライド及び遊離脂肪酸の生成量を減少し、しかも高反応率でカカオバター代用脂として優れる1,3-ジステアロ-2-オレイン等を主体とする油脂を製造する方法である。

ここで、本発明でいう反応収率とは、エステル交換反応を行うグリセライド油脂中の1,3-ジステアロ-2-オレイン及びユーバルミト-2-オレオ-3-ステアリンの合計含有率に対して、エステル交換反応後の含有率の增加率を意味し、エステル交換反応後のグリセライド中含有する1,3-ジステアロ-2-オレイン及びユーバルミト-2-オレオ-3-ステアリンの合計含有率。

従来、かかる反応に用いられたステアリン酸及びノ又はバルミチン酸は融点が高く、多くの場合、溶剤を用いることを必須としていた。こ

れに対し、本発明で用いるステアリン酸及びノ又はバルミチン酸の低級アルコールエステルは、融点が低く、リバーゼ酵素が活性を示す温度範囲に於いて、用いられる油脂に良く溶解し、実質的に溶剤を必要としない。従つて、反応終了後の溶剤の回収は必要なく、更にはステアリン酸又はバルミチン酸に較べ、ステアリン酸又はバルミチン酸の低級アルコールエステルはエステル交換反応に対する反応性が高く極めて優れた反応収率を得る。しかも、反応終了後の系に残存するステアリン酸及びノ又はバルミチン酸の低級アルコールエステル及び油脂中から遊離した他の脂肪酸の低級アルコールエステルは、従来法に於けるステアリン酸及びノ又はバルミチン酸及び他の遊離脂肪酸よりも融点及び沸点が共に低く、水蒸気蒸留等での脂肪酸類の分離回収を極めて容易にしている。

本発明はエステル交換反応に於いて、種々の特性で従来のステアリン酸及びノ又はバルミチン酸を用いる方法より優れるステアリン酸及び

ノ又はバルミチン酸の低級アルコールエステルを用い、更に反応系に存在する水分含有量を0.18重量%以下とすることにより、反応系に於ける加水分解反応促進を抑える。前述する如く、エステル交換反応は加水分解反応とエステル合成反応との可逆反応である。そのため反応系に水分が存在すると、水分は加水分解反応に消費され、可逆反応の平衡に於いて、ジグリセライド及び遊離脂肪酸等の加水分解物の存在する量を多くする。従つて、これらの副生成物の量を極力抑えるために水分の含有量を減少させる必要があつた。ところが、リバーゼ酵素に活性を付与するため、或る程度の水の存在を必要とし、多くの場合、副生成物の増加には目をつむり、反応系に積極的に水を添加する方法が採用されていた。本発明ではこの様なエステル交換反応に対して、反応性の高いステアリン酸及びノ又はバルミチン酸の低級アルコールエステルを用いるため、従来のリバーゼ酵素を用いるエステル交換反応に比較して極端に水分含量を低

特開昭55-71797(4)

量以上の水分の存在下で反応を行うことが多い。

本発明で用いる2位にオレイン酸を多く含むギリセライド油脂としてはバーム油、オリーブ油、シア脂、イリップ脂、ボルネオタローリー脂、サル脂及びノ又はこれらの分別脂等であり、ステアリン酸の低級アルコールエステルとしてはステアリン酸メチル、ステアリン酸エチル、ステアリン酸プロピル及びステアリン酸ブチルが好ましく、バルミチン酸の低級アルコールエステルとしてはバルミチン酸メチル、バルミチン酸エチル、バルミチン酸プロピル及びバルミチン酸ブチルを用いるのが好ましい。本発明の目的物であるカカオバター代用脂を生産する場合、上記ギリセライド油脂に対して通常0.2~5重量倍のステアリン酸及びノ又はバルミチン酸の低級アルコールエステルを混合する。このときステアリン酸の低級アルコールエステルとバルミチン酸の低級アルコールエステルとの混合率は、用いられるギリセライド油と水の割合

下させることができとなり、前記する如く反応系に対して0.18重量%以下の水分の存在下で高い反応収率を得ることを可能とした。本発明は、この様に水分を極端に低下させることができあり、従つて多量の水分の存在による副生成物の増加の弊害は全くない。こゝで、反応系中の水分が0.18重量%以上となると副生成物の生成量が多くなり過ぎ、多量のジグリセライドの除去は困難である。特に0.18重量%以下の場合には、反応生成物から脂肪酸及び脂肪酸の低級アルコールエステルを除去する程度の精製で、更に残存するジグリセライドの量はカカオバター代用脂として用いても支障のない約12%程度以下であることが多く好ましい結果を得る。しかしながら、一般的には0.005重量%以下の場合は、ステアリン酸又はバルミチン酸に較べ反応性が高いステアリン酸又はバルミチン酸の低級アルコールエステルを用いるといえども、リバーゼ酵素に充分な活性を付与することができず反応速度が上がらないので、工業的には0.005重

- 11 -

- 12 -

脂の1,3位の脂肪酸残基の組成により決定される。例えば、ギリセライド油脂中の1,3位のステアリン酸残基がバルミチン酸残基に較べ少いときは、実質的にステアリン酸の低級アルコールを主体に配合され、逆に1,3位のステアリン酸残基が多いときはバルミチン酸の低級アルコールエステルを主体に配合する。ステアリン酸及びノ又はバルミチン酸の低級アルコールエステルが該油脂に対して0.2重量倍以下の場合には、カカオバター代用脂として必要な1,3-ジステアロ-2-オレイン等の含量を充分に増加し得ないことがある。又、カカオバター代用脂として必要な1,3-ジステアロ-2-オレイン等を含有させるためには油脂に対して約5重量倍のステアリン酸及びノ又はバルミチン酸の低級アルコールエステルが存在すれば充分であるが、反応時間の短縮等を目的とする場合、5重量倍以上存在してもよい。

更に、本発明で用いるリバーゼ酵素は公知のトリグリセライドの1,3位に対して特異性を有

する酵素であつてもよい。例えば、リゾpus系リバーゼ、アスペルギルス系リバーゼ、ムコール系リバーゼ、パンクレアチクリバーゼ及び米ヌカリバーゼ等が好ましく、特にリゾpus系リバーゼ、ムコール・ジャニガのリバーゼ及びアスペルギルス・ニガーのリバーゼが好ましい。これらの酵素は単独で反応系へ添加することによりエステル交換反応を行わせることも可能であるが、通常はケイソウ土、アルミナ、活性炭等の公知の支持体に吸着させて用いる。支持体に吸着せる場合、反応系の含有水分を支持体に集中する形を取ることにより、水分はリバーゼの活性化に主として関与し、副生成物の生成が抑えられるので好ましい。本発明ではこれらのリバーゼ酵素を反応系に対して、通常0.1~10重量%程度添加接触させ、該酵素が活性を有し比較的安定である20~60℃の温度範囲でエステル交換反応を行わしめる。

斯様にして、本発明はカカオバター代用脂として優れる1,3-ジステアロ-2-オレイン等

- 13 -

- 14 -

の含有量の高い油脂をエステル交換により得るに際し、従来のステアリン酸及びノ又はパルミチン酸を用いる方法では不可能であつた副生成物の少い条件下で高反応収率を得る方法を可能とし、更に用いるステアリン酸及びノ又はパルミチン酸の低級アルコールエステルは溶剤を必ずしも必要としないだけでなく、反応生成物からそれらを分離除去することも極めて容易とするものである。

以下、実施例により本発明を説明する。

実施例 1

2位にオレイン酸を含有するトリグリセライドが全トリグリセライドに対して84.4重量%であり、更にジグリセライドを4.1重量%、1-パルミト-2-オレオ-3-ステアリンと1,3-ジステアロー-2-オレインの合計が15.4重量%であるバーム分別油を真空加熱乾燥して500g採取し、一方市販のステアリン酸メチル(89%のステアリン酸メチル及び約11%のパルミチン酸メチルを含有する)を同様に乾燥し、500g

- 15 -

48.8%、1,3-ジステアロー-2-オレイン29.2%及び他のジ飽和モノ不飽和脂肪酸グリセライド1.1%含有していた。

天然のカカオ脂には1,3-ジステアロー-2-オレイン及び1-パルミト-2-オレオ-3-ステアリンの合計で約60%含有するが、本実施例で得たその含有率(反応収率)は56.1%であり、天然カカオ脂によく類似するものであつた。

実施例 2

実施例1で得た油脂400gをn-ヘキサンを用いて溶剤分別して、高融点部53g低融点部347gを得た。この低融点部を常法に従つて脱色、脱臭精製し、トリグリセライドの組成分析を行つたところ第1表の結果を得た。比較のため、カカオ脂の組成の分析も行つた。

特開昭55-71797(6)
採取して前記バーム分別油に混合する。混合物の水分含有率は0.02重量%であつた。この混合物にリゾブス・ニベウスのリバーゼ酵素17gを吸着させた粉末状セラライト酵素製材(ケイソウ土系支持体、水分2%)50gを添加分散させ、40℃にて200r.p.mの回転で攪拌しながら72時間反応を行わせ、反応後、系から酵素が吸着したセラライト酵素製材を濾別した。得られたエステル交換反応組成物に水蒸気を吹き込み、170℃に加熱し、1mmHgの真空に保ちながら水蒸気蒸留によって、遊離の脂肪酸及び脂肪酸メチルエステル類を除去し、475gの反応生成物を得た。得られた反応生成物はトリグリセライド93.7%、ジグリセライドを6.3%含有し、更にトリグリセライドはトリ飽和脂肪酸グリセライド8.4%、ジ飽和モノ不飽和脂肪酸グリセライド76.8%及びその他のトリグリセライド14.8%含有し、ジ飽和モノ不飽和脂肪酸グリセライド中には1,3-ジパルミト-2-オレイン20.9%、1-パルミト-2-オレオ-3-ステアリン

- 16 -

第1表

測定項目	油脂	本発明の油脂	カカオ脂
油脂組成	トリグリセライド	95.0	96.2
	ジグリセライド	5.0	3.8
トリグリセラ	トリ飽和	1.5	1.0
イドの組成	ジ飽和モノ不飽和	83.2	82.0
	モノ飽和ジ不飽和	13.0	15.2
ジ飽和モノ不	トリ不飽和	2.3	1.8
飽和の組成	2位不飽和	98.1	100
	2位飽和	1.9	0
1,3飽和-2-	St O St	30.1	34.3
不飽和の組成	St O P	49.3	49.0
素	P O P	19.8	16.2
	その他	1.3	0.4

*表中 St:ステアリン酸 O:オレイン酸

P:パルミチン酸

この本発明の油脂はカカオ脂に極めて良く類似するトリグリセライド組成を示した。この油脂を用いて常法によりミルクチヨコレートを作成したところ、耐熱性、口溶け性、スナップ性

-17-

- 18 -

及び耐ブルーム性に於いて、カカオ脂を用いたものに較べてなんら惡色はなかつた。

実施例 3

サル脂分別の低融点区分（ジグリセライド5.3%、1-バルミト-2-オレオ-3-ステアリン及び1,3-ステアロー-2-オレインの合計含量14.6%）20g及びステアリン酸メチルエステル10g、バルミチン酸メチルエステル10gを各々真空乾燥後採取し混合した。混合物の水分含有率は0.02重量%であつた。一方、ムコール・ジャニカスのリバーゼ0.2gを吸着させたセライト酵素製材（水分含有率3重量%）2gを作成し、上記混合物中へ添加分散させ、45℃にて200r.p.mの回転で攪拌しながら72時間反応を行わせた。得られたエステル交換反応組成物を減圧過濾し、セライト酵素製材を除去後、水蒸気を吹き込み、170℃に加熱し、1mmHgの真空中に保ちながら水蒸気蒸留して遊離の脂肪酸及び脂肪酸のメチルエステル類を除去したところ19.6gの反応生成物を得た。この反応生成

- 19 -

特開昭55-71797(6)
物はトリグリセライド92.2%及びジグリセライド約7.8%を含有し、更にトリグリセライド中の1-バルミト-2-オレオ-3-ステアリン及び1,3-ジステアロー-2-オレインの合計含有量は反応生成物に対して43.7%であつた。この反応生成物のトリグリセライド組成は分別することにより、カカオバター代用脂として充分用い得るものであつた。

実施例 4

バーム油中間区分20gとステアリン酸エチルエステル（バルミチン酸エチルエステル11%含有）を12g、20g及び40gを各々真空乾燥して後採取し、該油と該エステルを混合し各々水分含有率0.02%の混合物を得た。これらの混合物に実施例3と同様にして得たセライト酵素製材を各々1.6g、2g及び3g添加し、各々45℃にて200r.p.mの回転で攪拌しながらエステル交換反応を行つた。得られた反応物を実施例3と同様に水蒸気蒸留し、各々のトリグリセライド組成を分析したところ第2表の如くであつた。

- 20 -

製材20gを得る。

前記混合物を各々40g採取し、各々に0.04g及び0.06gの水を添加し均一分散させた後、前記セライト酵素製材を各々2g添加分散させ45℃にて200r.p.mの回転で攪拌しながら72時間エステル交換反応させた。反応組成物を実施例3と同様に水蒸気蒸留しそのグリセライド組成を分析した。比較のため、水を添加せずに同様にエステル交換反応させ、水蒸気蒸留したものの分析結果と併せて第3表に示す。

第3表

測定項目 水添加量	ジグリセライド	P O St + St OSt %
0.04 g	12.9%	54.5%
0.06 g	15.0%	54.0%
添加なし	8.8%	56.1%

系中の水分
0.20%
0.25%
0.10%

※ St、O 及び P は第1表に準ずる。

各エステル交換油脂はカカオバター代用脂として適するトリグリセライド組成であつた。

比較例

バーム油中間区分（ジグリセライド5.0%、1-バルミト-2-オレオ-3-ステアリンと1,3-ジステアロー-2-オレインの合計含有量15.4%）及びステアリン酸メチル（バルミチン酸メチル11%含有）を各々真空乾燥して後、各々等重量づつ配合した混合物を得た。該混合物は水分含有率が0.02%であつた。一方、ムコール・ジャニカスのリバーゼ2gをセライトに吸着させ、水分含有率1.6重量%のセライト酵素

- 21 -

- 22 -

※ F, O 及び St は第 1 表に準ずる。

反応系中の水分が増加するとジグリセライドの生成量が増加し、カカオバター代用脂として用いるに好ましくない結果となつた。

出願人 不二製油株式会社
代理人 門脇清

特開昭55-71797(7)

手続補正書(自発)

昭和55年2月20日

特許庁長官 川原能雄

通

ノ. 事件の表示

昭和53年特許願 第144736号

2. 発明の名称

カカオバター代用脂の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市南区八幡町6番1

名称 不二製油株式会社

代表者 西村政太郎

4. 代理人

大阪市淀川区東三国ノ丁目32番2号(〒532)

リピース新都堂606号

(6294)弁理士 門脇

電話 06-395-2714

5. 補正により増加する発明の数



6. 補正の対象 明細書全文

7. 補正の内容 別紙の通り

する。

従来、油脂の特性を改良する方法の一つとして、アルカリ金属、アルカリ金属アルコキシラート及びアルカリ金属水酸化物等を触媒としてエステル交換する方法が行われている。又、アルカリ金属系の触媒に代えて、リバーゼを用いる方法も示唆されている(特開昭51-15687)。リバーゼの特異性を利用すれば、選択的なエステル交換反応が行え、いわゆる「ティラーメド」のトリグリセライド油脂を得ることができる可能性がある。

ここで、リバーゼによるエステル交換反応はアルカリ金属系触媒を用いた場合と異なり、トリグリセライドをジグリセライド、モノグリセライド或はグリセリンと脂肪酸に加水分解する反応及び該加水分解物等を再びトリグリセライド等に合成する反応との可逆反応の結果と考えられる。すなわちエステル交換反応系中には水が存在することが必要で、エステル交換反応の速度を上昇させるには加水分解反応も速く進む

- 23 -

訂正明細書

1. 発明の名称

カカオバター代用脂の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 2位にオレイン酸を多く含有するグリセラノイド油脂とステアリン酸及び/又はパルミチン酸の低級アルコールエステルとをグリセラノイドの1, 3位に対して特異性を有するリバーゼを用い、水分0.18重量%以下の反応系でエステル交換することを特徴とするカカオバター代用脂の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はカカオバター代用脂の製造に関し、2位にオレイン酸を多く含有するグリセラノイド油脂とステアリン酸及び/又はパルミチン酸の低級アルコールエステルとをグリセラノイドの1, 3位に対して特異性を有するリバーゼ酵素を用い、水分0.18重量%以下の反応系でエステル交換することを骨子とする副生成物の少い、反応収率の優れるカカオバター代用脂の製造法に関するものである。

よう反応系中に或る程度の水分が存在するのが良い。ところが、この水分の存在は遊離の脂肪酸及びジグリセライド等の副生成物を多量に生成する欠点があり、従ってカカオバター代用脂を製造しようとしても、反応収率は低下し、またジグリセライドを分離する技術が確立されない限り、カカオバター代用脂の品質として満足できる製品は得られないものである。

また、本発明の目的物であるカカオバター代用脂を製造しようとする場合、製造されるグリセライド油脂が1,3-ジステアロ-2-オレイン及び1-パルミト-2-オレオ-3-ステアリンを主体（以下、単に1,3-ジステアロ-2-オレイン等という）とする油脂を得ることが好ましく、該油脂を得るためには、2位にオレイン酸含有の高い油脂に必要な脂肪酸、例えはステアリン酸を導入しなければならないが、リバーゼが活性を保持する温度では通常ステアリン酸そのものは固体で融点が高く（約70℃）、原料油脂に溶解する少量のステアリン酸以外は

-3-

わせることは可能である。しかし、このような溶剤は揮発性であるため、その反応設備は密閉系となり、それによつて膨大な設備費を必要とすること及び溶剤は反応生成物から分離回収せねばならず、必然的にコストを上昇させざるを得ない。

本発明は、リバーゼを用い油脂をエステル交換するに於いて、副生成物の生成を抑え、高収率で真にカカオバター代用脂として優れる反応生成物を得る方法を提供するものである。

即ち、2位にオレイン酸を多く含有するグリセライド油脂とステアリン酸及び/又はパルミチン酸の低級アルコールエステルと、グリセライドの1,3位に対して特異性を有するリバーゼを用い、水分0.18重量%以下の反応系でエステル交換することにより、ジグリセライド及び遊離脂肪酸の副生量を減少し、しかも高反応収率でカカオバター代用脂として優れる1,3-ジステアロ-2-オレイン等を主体とする油脂を製造する方法である。

-5-

特開昭55-71797(8)

直接反応に寄与しない。もちろん、生成物にステアリン酸の導入量を多くする目的で多量のステアリン酸を反応系に添加したところで、事情は同様である。また、エステル交換に費されたステアリン酸に代り、固体ステアリン酸が反応系中に溶解してくる量も、ステアリン酸により置換されたグリセライド油脂中の他の脂肪酸残基の溶解で制限を受けて少く、更に溶解しているステアリン酸に対する他の脂肪酸の比率も徐々に大きくなつてくるため、合成反応に費される脂肪酸はステアリン酸だけでなく、置換された他の脂肪酸も合成に関与し、結局、エステル交換された油脂中のステアリン酸含量を大幅に上昇することは不可能であろう。又、脂肪酸としてパルミチン酸又はパルミチニ酸とステアリン酸の混合物を用いた場合でも、ほゞ同様な結果となる。

この様な場合、リバーゼに不活性な溶剤、例えはローハキサン等を用いて使用する油脂及び脂肪酸を溶解状態としてエステル交換反応を行

-4-

従来、かゝる反応に用いられたステアリン酸及び/又はパルミチン酸は融点が高く、多くの場合、溶剤を用いることを必須としていた。これに対し、本発明で用いるステアリン酸及び/又はパルミチン酸の低級アルコールエステルは、融点が低く、リバーゼが活性を示す温度範囲に於いて、用いられる油脂に良く溶解し、実質的に溶剤を必要としない。更にはステアリン酸又はパルミチン酸に較べてステアリン酸又はパルミチン酸の低級アルコールエステルはエステル交換反応に対する反応性が高く極めて優れた反応収率を得る。しかも、反応終了後の系に残存するステアリン酸及び/又はパルミチン酸の低級アルコールエステル及び油脂中から遊離した他の脂肪酸の低級アルコールエステルは、従来法に於けるステアリン酸及び/又はパルミチン酸及び他の遊離脂肪酸よりも融点及び沸点が共に低く、水蒸気蒸留等での脂肪酸類の分離回収を極めて容易にしている。

本発明はエステル交換反応に於いて、ステア

-6-

リン酸及び／又はパルミチン酸の低級アルコールエステルを用いるとともに、更に反応系に存在する水分含有量を0.18重量%以下とする点が最も特徴的である。前述する如く、エステル交換反応は加水分解反応とエステル合成反応との可逆反応の結果であると考えられるため、従来成る程度の水の存在を必要とし、副生成物の増加には目をつむり、反応系に積極的に水を添加する方法が採用されていた。本発明ではこの様なエステル交換反応に対して、反応性の高いステアリン酸及び／又はパルミチン酸の低級アルコールエステルを用いるため、従来のリバーゼを用いるエステル交換反応に比較して極端に水分含有量を低下させることが可能となり、反応系中0.18重量%以下の水分でも高い反応収率を得ることを可能としたのである。本発明は、この様に水分を極端に低下させることが可能であり、従って多量の水分の存在による副生成物の増加の弊害は全くない。こゝで、反応系中の水分が0.18重量%を越えると副生成物の生成量が多

-7-

特開昭55-71797(9)

くなり過ぎ、多量のジグリセライドの除去は困難なため、カカオバター代用脂として良好な品質の製品が得られない。0.18重量%以下の低水分の場合には、反応生成物から脂肪酸及び脂肪酸の低級アルコールエステルを除去する程度の精製で、更に残存するジグリセライドの量はカカオバター代用脂の原料として用いても支障のない約12%程度以下であることが多く好ましい結果を得る。一方水分が0.005重量%以下の場合は反応性が高いステアリン酸又はパルミチン酸の低級アルコールエステルを用いるといえども、リバーゼに充分な活性を付与することができず反応速度が上がらないので、工業的には少くとも0.005重量%以上の水分の存在下で反応を行うのがよく。また、一般に油脂中に含まれる水分が微量になればなる程脱水が困難であるため、かなり急に入りに脱水されるアルカリ金属系触媒を用いてのエステル^{支離}原料油の水分(通常0.01%のオーダー)程度にまで下げれば充分に目的を達することができる。

-8-

本発明で用いる2位にオレイン酸を多く含むグリセライド油脂としてはバーム油、オリーブ油、シア油、イリッペ脂、ボルネオタロー脂、サル脂、マラバール脂及び／又はこれらの分別脂等であり、ステアリン酸の低級アルコールエステルとしてはステアリン酸メチル、ステアリン酸エチル、ステアリン酸プロピル及びステアリン酸ブチルが好ましく、パルミチン酸の低級アルコールエステルとしてはパルミチン酸メチル、パルミチン酸エチル、パルミチン酸プロピル及びパルミチン酸ブチルを用いるのが好ましい。本発明の目的物であるカカオバター代用脂を生産する場合、上記グリセライド油脂に対して通常0.2～5重量倍のステアリン酸及び／又はパルミチン酸の低級アルコールエステルを混合する。このときステアリン酸の低級アルコールエステルとパルミチン酸の低級アルコールエステルとの混合率は、用いられるグリセライド油脂の1,3位の脂肪酸残基の組成により決定される。例えば、グリセライド油脂中の1,3位のス

テアリン酸残基がパルミチン酸残基に較べ少いときは、実質的にステアリン酸の低級アルコールを主体に配合され、逆に1,3位のステアリン酸残基が多いときはパルミチン酸の低級アルコールエステルを主体に配合する。ステアリン酸及び／又はパルミチン酸の低級アルコールエステルが該油脂に対して0.2重量倍以下の場合には、カカオバター代用脂として必要な1,3-ジステアロ-2-オレイン等の含量を充分に増加し得ないことがある。又、カカオバター代用脂として必要な1,3-ジステアロ-2-オレイン等を生成させるためには油脂に対して約5重量倍のステアリン酸及び／又はパルミチン酸の低級アルコールエステルが存在すれば充分であるが、反応時間の短縮等を目的とする場合、5重量倍以上存在してもよい。

本発明で用いるリバーゼはトリグリセライドの1,3位に対して特異性を有するものであればどのような酵素であってもよい。公知のものとしては、例えば、リゾプス系リバーゼ、アスペ

-9-

-10-

ルギルス系リバーゼ、ムコール系リバーゼ、パンクレアチックリバーゼ及び米ヌカリバーゼ等があげられ、特にリゾース、ニベウスのリバーゼ、リゾース・ジャボニカスのリバーゼ、ムコール、ジャバニカスのリバーゼ及びアスペルギルス、ニガーのリバーゼが好ましい。これらの酵素は単独で反応系へ添加することによりエステル交換反応を行わせることも可能であるが、通常はケイソウ土、アルミナ、活性炭等の公知の支持体に吸着させて用いるのがよい。支持体に吸着させる場合、反応系の含有水分を支持体に集中することにより、水分はリバーゼの活性化に主として関与し、副生成物の生成が抑えられるので好ましい。これらのリバーゼは市販標品程度の活性をもつものであれば反応系に対して、通常 0.1 ~ 10 重量% 程度添加接触させるのがよく、該酵素が活性を有し比較的に安定である 20 ~ 60 ℃ の温度範囲でエステル交換反応を行わしめるようとする。

斯様にして、本発明はカカオバター代用脂と

-11-

特開昭55-71797(10)

して優れる 1,3-ジステアロ-2-オレイン等の含有量の高い油脂をエステル交換により得るに際し、ステアリン酸及び/又はパルミチン酸そのものを用いる方法では不可能であつた副生成物の少い条件下で高反応率を得る方法を可能とし、更に用いるステアリン酸及び/又はパルミチン酸の低級アルコールエステルは溶剤を必ずしも必要としないだけでなく、反応生成物からそれらを分離除去することも極めて容易とするものである。

以下、実施例により本発明を説明する。

実施例 1

2 位にオレイン酸を含有するトリグリセライドが全トリグリセライドに対して 84.4 重量% であり、更にジグリセライドを 4.1 重量%、1-パルミト-2-オレオ-3-ステアリンと 1,3-ジステアロ-2-オレインの合計が 15.4 重量% であるバーム分別油を真空加熱乾燥して 500 g 採取し、一方市販のステアリン酸メチル(89% のステアリン酸メチル及び約 11% のパルミチ

-12-

ン酸メチルを含有する)を同様に乾燥し、500 g 採取して前記バーム分別油に混合する。混合物の水分含有率は 0.02 重量% であった。この混合物にリゾース、ニベウスのリバーゼ 17 g を吸着させた粉末状セライト酵素製剤(ケイソウ土系支持体、水分 2%) 50 g を添加分散させ、40 ℃ にて 200 r.p.m の回転で攪拌しながら 72 時間反応を行わせ、反応後、系から酵素が吸着したセライト酵素製剤を濾別した。得られたエステル交換反応組成物に水蒸気を吹き込み、170 ℃ に加熱し、1mmHg の真空中に保ちながら水蒸気蒸留によって、遊離の脂肪酸及び脂肪酸メチルエステル類を除去し、475 g の反応生成物を得た。得られた反応生成物はトリグリセライド 93.7%、ジグリセライドを 6.3% 含有し、更にトリグリセライドはトリ飽和脂肪酸グリセライド 84%、ジ飽和モノ不飽和脂肪酸グリセライド 7.6% 及びその他のトリグリセライド 14.8% 含有し、ジ飽和モノ不飽和脂肪酸グリセライド中には 1,3-ジパルミト-2-オレイン 20.9%、1-

-13-

パルミト-2-オレオ-3-ステアリン 48.8%、1,3-ジステアロ-2-オレイン 29.2% 及び他のジ飽和モノ不飽和脂肪酸グリセライド 1.1% 含有していた。

天然のカカオ脂には 1,3-ジステアロ-2-オレイン及び 1-パルミト-2-オレオ-3-ステアリンの合計で約 60% 含有するが、本実施例で得たその含有率は 56.1% であり、天然カカオ脂によく類似するものであった。

実施例 2

実施例 1 で得た油脂 400 g をロー・ヘキサンを用いて溶剤分別して、高融点部 53 g 低融点部 347 g を得た。この低融点部を常法に従って脱色、脱臭精製し、グリセライドの組成分析を行ったところ第 1 表の結果を得た。比較のため、カカオ脂の組成の分析も行った。

-14-

第 1 表

測定項目	油脂	本発明の油脂	カカオ脂
油脂組成	トリグリセライド	95.0	96.2
	ジグリセライド	5.0	3.8
トリグリセラ イドの組成	トリ 鮑 和	1.5	1.0
	ジ飽和モノ不飽和	83.2	82.0
	モノ飽和ジ不飽和	13.0	15.2
	トリ 不 饋 和	2.3	1.8
ジ飽和モノ不 飽和の組成	2 位 不 饋 和	98.1	100
	2 位 饋 和	1.9	0
	S t O S t	30.1	34.3
	S t O P	49.3	49.0
1,3 鮑和-2- 不飽和の組成	P O P	19.8	16.2
	その 他	1.3	0.4

* 表中 S t : ステアリン酸 O : オレイン酸
P : パルミチン酸

この本発明の油脂はカカオ脂に極めて良く類似するトリグリセライド組成を示した。この油脂を用いて常法によりミルクチョコレートを作

- 15 -

特開昭55-71797(11)

成したところ、耐熱性、口溶け性、スナップ性及び耐ブルーム性に於いて、カカオ脂を用いたものに較べてなんら遜色はなかった。

実施例 3

サル脂を分別して得た低融点区分(ジグリセライド53%、1-パルミト-2-オレオ-3-ステアリン及び1,3-ジステアロ-2-オレインの合計含有量14.6%)20g及びステアリン酸メチルエステル10gを各々真空乾燥後採取し混合した。混合物の水分含有率は0.02重量%であった。一方、ムコール・ジャバニカスのリバーゼ0.2gを吸着させたセライト酵素製剤(水分含有率3重量%)2gを作成し、上記混合物中へ添加分散させ、45℃にて200r.p.mの回転で攪拌しながら72時間反応を行わせた。得られたエステル交換反応組成物を減圧濾過し、セライト酵素製剤を除去後、水蒸気を吹き込み、170℃に加熱し、1mmHgの真空中に保ちながら水蒸気蒸留して遊離の脂肪酸及び脂肪酸のメチルエステル類を除去した

- 16 -

ところ19.6%の反応生成物を得た。この反応生成物はトリグリセライド92.2%及びジグリセライド約7.8%を含有し、更にトリグリセライド中の1-パルミト-2-オレオ-3-ステアリン及び1,3-ジステアロ-2-オレインの合計含有量は反応生成物に対して43.7%であった。この反応生成物のトリグリセライド組成は分別することにより、カカオバター代用脂として充分用い得るものであった。

実施例 4

バーム油中間区分20gづつとステアリン酸エチルエステル(パルミチン酸エチルエステル11%含有)を12g、20g及び40gを各々真空乾燥して後採取し、該油と該エチルエステルを混合し各々水分含有率0.02%の混合物を得た。これらの混合物に実施例3と同様にして得たセライト酵素製剤を各々1.6g、2g及び3g添加し、各々45℃にて200r.p.mの回転で攪拌しながらエチルエステル交換反応を行った。得られた反応物を実施例3と同様に水蒸気蒸留し、各々のトリグリセ

- 17 -

ライド組成を分析したところ第2表の如くであった。

第 2 表

測定油脂	トリグリセライド組成	
	トリグリセライド中(%)*	St O St + P O St
バーム油中間区分	16.2	67.3
脂肪酸エチルエステルの添加量	12g	53.5
	20g	60.9
	40g	68.3
		24.3
		18.3
		12.9

* S t 、 O 及び P は第 1 表に準ずる。

各エチルエ斯特はカカオバター代用脂として適するトリグリセライド組成であった。

比較例

バーム油中間区分(ジグリセライド5.0%、1-パルミト-2-オレオ-3-ステアリンと1,3-ジステアロ-2-オレインの合計含有量15.4%)及びステアリン酸メチル(パルミチン酸メチル11%含有)を各々真空乾燥して後、各々等重量づつ配合した混合物を得た。該混合

- 18 -

物は水分含有率が0.02%であった。一方、ムコール・ジャバニカスのリバーゼ2gをセライトに吸着させ、水分含有率1.6重量%のセライト酵素製剤20gを得る。

前記混合物を各々40g採取し、各々に0.04g及び0.06gの水を添加し均一分散させた後、前記セライト酵素製剤を各々2g添加分散させ45℃にて200r.p.mの回転で攪拌しながら72時間エステル交換反応させた。反応組成物を実施例3と同様に水蒸気蒸留しそのグリセライド組成を分析した。比較のため、水を添加せずに同様にエステル交換反応させ、水蒸気蒸留したものの分析結果と併せて第3表に示す。

第3表

測定項目 水添加量	ジグリセライド	POSt + St OS _{St}
0.04g	12.9%	54.5%
0.06g	15.0%	54.0%
添加なし	8.8%	56.1%

系中の水分
0.20%
0.25%
0.10%

* P.O及びStは第1表に準ずる。

反応系中の水分が増加するとジグリセライドの生成量が増加し、カカオバター代用脂として用いるに好ましくない結果となった。

実施例5

実施例1と同様にしてバーム分別油とステアリン酸メチルとから水分含有率0.02重量%の混合物を調製した。これを基質としてリゾプス・ジャバニカス菌体内酵素(含水率20%)を添加分散させ、5日間40℃200r.p.mで攪拌を続け、反応生成物は実施例1と同様の処理で、酵素の識別と組成分析を行った(ジグリセリド含量62%)。